

① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 30 09 833 A 1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**A 61 K 7/13**  
D 06 P 3/14

⑳ Aktenzeichen: P 30 09 833.0  
㉑ Anmeldetag: 14. 3. 80  
㉒ Offenlegungstag: 1. 10. 81

Benutzungseigentum

㉓ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉔ Erfinder:  
Bühler-Augsburger, Arthur, Dipl.-Ing. Dr. ETH, Rheinfelden,  
CH; Lieske, Edgar, 4000 Düsseldorf, DE

⑤ **Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen**

DE 30 09 833 A 1

DE 30 09 833 A 1

**"Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen"**

---

**Patentansprüche:**

1. Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß  
5 man eine Grundierkomponente aus der Gruppe  
2-Amino-3-hydroxypyridin, Imidazol, 2,4-Dioxychinolin,  
Dimedon, 1,2-Pyrido-4,6-dioxypyrimidin, 1,3-Indandion,  
Barbitursäure gemeinsam mit einem Diazoniumsalz in  
10 einer Grundiercreme bei einem pH-Wert um 4,5 auf das  
zu färbende Haar aufbringt, nach genügender Durch-  
tränkung der Haarfasern durch Behandlung mit einem  
alkalischen Shampoo vom pH-Wert um 9 die auf dem Haar  
befindliche Farbstoffzubereitung alkalisch stellt und  
15 nach erfolgter Azokupplungsreaktion das Haar gut  
ausspült und trocknet.
2. Verbessertes Haarfärbeverfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß man als Grundierkomponente  
2-Amino-3-hydroxypyridin verwendet.
- 20 3. Verbessertes Haarfärbeverfahren nach Anspruch 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß als Diazosalze stabili-  
sierte Diazoniumverbindungen von Monoaminen verwendet  
werden.
- 25 4. Verbessertes Haarfärbeverfahren nach Anspruch 1 - 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination von Grun-  
dierkomponente und Diazoniumsalz 0,2 bis 10, vorzugs-  
weise 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte  
Farbstoffzubereitung ausmacht.

BAD ORIGINAL

130040/0129

Henkelstraße 67  
D-4000 Düsseldorf, den 12.3.1980

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente  
z-sü

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5747

"Verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungs-  
farbstoffen"

- Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Haarfärbe-  
verfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen, bei dem
- 5 Kupplerkomponente und Diazoniumsalz gemeinsam bei einem  
pH-Wert um 4,5 auf das Haar aufgebracht werden und nach  
einer gründlichen Durchtränkung der Haarfasern mit den  
Wirkstoffkomponenten die Azokupplungsreaktion durch Er-  
höhung des pH-Wertes auf 9 eingeleitet wird.
- 10 Es ist bereits bekannt, daß eine Reihe von Azofarbstoffen  
sich vorzüglich zum Färben von Haaren eignen. Mit ihnen  
läßt sich eine Vielfalt farbechter, intensiver, brillanter.  
und beständiger Farbnuancen erhalten. Diesen Vorteilen  
steht jedoch die Schwierigkeit eines umständlichen und
- 15 zeitraubenden Applikationsverfahrens gegenüber. Ein Färbe-  
vorgang beinhaltete bisher fünf Einzelschritte:
1. Die Haare werden gründlich mit einer Kupplungskompo-  
nente oder sogenannten Grundierkomponente (einer aro-  
matisch-carbocyclischen oder heterocyclischen Verbin-  
20 dung) bei einem pH-Wert von 9 getränkt.
  2. Überschüssige Grundiersubstanz wird durch Abquetschen  
oder Spülen aus dem Haar entfernt.
  3. Das Diazoniumsalz wird in eine Cremebasis eingearbeitet.
  4. Die cremige Zubereitung des Diazoniumsalzes wird auf

das Haar gebracht, wo die Azokupplungsreaktion innerhalb weniger Minuten erfolgt.

5. Das Haar wird gut ausgespült.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, dieses recht umständliche Haarfärbeverfahren zu vereinfachen.

Es wurde nun ein verbessertes Haarfärbeverfahren mittels Azo-Entwicklungsfarbstoffen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Grundierkomponente aus der Gruppe 2-Amino-3-hydroxypyridin, Imidazol, 2,4-Dioxychinolin, Dimedon, 1,2-Pyrido-4,6-dioxypyrimidin, 1,3-Indandion, Barbitursäure gemeinsam mit einem Diazoniumsalz in einer Grundiercreme bei einem pH-Wert um 4,5 auf das Haar aufbringt, nach genügender Durchtränkung der Haarfasern durch Behandlung mit einem alkalischen Shampoo vom pH-Wert um 9 die auf dem Haar befindliche Farbstoffzubereitung alkalisch stellt und nach erfolgter Azokupplungsreaktion das Haar gut ausspült und trocknet.

Die als Grundier- oder Kupplerkomponente einzusetzenden vorgenannten Verbindungen sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise wie beschrieben in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and its Derivatives, Parts I - IV, Interscience Publishers Inc., New York, Interscience Publishers Ltd., London, 1960-1964 sowie in zahlreichen Patentschriften.

Die größte Bedeutung kommt dabei dem 2-Amino-3-hydroxypyridin zu.

Als Diazokomponenten, welche als zweite Komponente zur Synthese des Farbstoffes notwendig sind, können die aus der Chemie der Azoverbindungen bekannten diazotierten aromatischen oder heteroaromatischen Amine, insbesondere  
5 Monoamine, vor allem Aminobenzole und Aminonaphthaline verwendet werden. Insbesondere sind auch die handelsüblichen Diazokomponenten bzw. deren Salze des Naphtholverfahrens für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Als Beispiele für Amine, welche nach der Diazotierung verwendet werden können, seien genannt: 2- oder 3-Chloranilin, 2-, 3- oder 4-Nitroanilin, 2-Methoxyanilin, 2,5-Dichloranilin, 3,5-Di-trifluormethylanilin, 2-Chlor-5-trifluormethylanilin, 2-Methoxy-5-chloranilin, 2-Methyl-3-chloranilin;  
15 2-Methyl-5-chloranilin, 2-Methyl-4-chloranilin, 2-Nitro-4-chloranilin, 2-Trifluormethyl-4-chloranilin, 2-Nitro-4-methylanilin, 2-Nitro-4-methoxyanilin, 2-Nitro-4-ethoxyanilin, 2-Methyl-4- oder 5-nitroanilin, 2-Methoxy-4- oder  
20 -5-nitroanilin, 2-Ethylsulfonyl-5-trifluormethylanilin, 3-Ethylsulfonyl-6-methoxyanilin, 3-N,N-Diethylaminosulfonyl-6-methoxyanilin, 3-N-n-Butylaminosulfonyl-6-methoxyanilin, 1,4-Diamino-2,6-dichlorbenzol, 2,4-Dimethyl-3-nitroanilin, 2-Methoxy-4-methyl-5-nitroanilin, 2-Chlor-4-cyan-5-methylanilin, 2,5-Dimethoxy-4-cyananilin, 4-Phenylaminoanilin, 2-Methoxy-4-phenylaminoanilin, 4-(4'-Methoxyphenylamino)-anilin, 4',4''-Diamino-diphenylamin, 2-Phenylsulfonylaminilin, 2-(4'-Chlorphenoxy-car-  
25 bonyl)-anilin, 3-Benzylsulfonyl-6-methoxyanilin, 2,5-Diethoxy-4-(2'-methyl-phenoxyacetyl-amino)-anilin, 2,5-Dimethoxy-4-(4'-methyl-phenoxyacetyl-amino)-anilin, 2,5-Diethoxy-4-(4'-methyl-phenoxyacetyl-amino)-anilin, 2-Phenoxy-5-chloranilin, 2-(4'-Chlorphenoxy)-5-chlor-  
30 anilin, 4-Aminoazobenzol, 3-Methoxy-4-amino-

- azobenzol, 2'3- bzw. 2,3'-Dimethyl-4-aminoazobenzol,  
2,5-Dimethoxy-4'-nitro-4-aminoazobenzol.  
2-Methyl-5-methoxy-4,4'-diaminoazobenzol, 2-Ethyl-  
5-methoxy-4-amino-4'-chlorazobenzol, 2-Methyl-5-methoxy-  
5 4-amino-2'-nitro-4'-methylazobenzol, 2-Amino-4-methoxy-  
5-methyl-2'-chlor-4'-nitroazobenzol, 2,5-Dimethoxy-4-  
amino-2'-N,N-dimethylaminocarbonyl-4'-nitroazobenzol,  
2,5-Dimethoxy-4-amino-2'-6'-dichlor-4'-nitroazobenzol,  
2-Chlor-4-benzoylamino-5-methoxyanilin, 2,4-Dimethyl-  
10 5-benzoylaminoanilin, 2-N,N-Diethylaminosulfonyl-4-  
benzoylamino-5-methoxyanilin, 2-Methoxy-4-benzoylamino-  
5-methylanilin, 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminoanilin,  
2,5-Diethoxy-4-benzoylaminoanilin, Benzidin, 3,3'-  
Dimethylbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 4-(1'-  
15 Naphthylazo)-anilin, 1-(2'-Ethoxyphenylazo)-4-amino-  
naphthalin, 2-Methyl-4-amino-5-ethoxy-4'-(4"-amino-  
phenylamino)azobenzol, 1- oder 2-Aminonaphthalin,  
3-Benzoylamino-4-methoxy-anilin und  
1-Aminoanthrachinon.
- 20 Diese Amine müssen erst diazotiert werden. Dies kann nach  
üblichen Methoden geschehen, zum Beispiel mittels Natrium-  
nitrit und Mineralsäure, zum Beispiel Salzsäure. Freie  
Amine werden vor der Diazotierung in ihre Salze über-  
führt, nötigenfalls durch Erwärmen mit mäßig konzen-  
25 trierter Säure, die vor der Diazotierung verdünnt wird.  
Statt der diazotierten Amine können auch Farbesalze,  
das heißt stabilisierte Diazoniumverbindungen, verwendet  
werden. Als Stabilisatoren und Abscheidungsreagenzien  
für die Farbesalze kommen in Frage: Metallchloride,  
30 wie  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $CoCl_2$  oder  $MnCl_2$ , die sich mit der  
Diazoverbindung als Komplex aus der wässrigen Lösung  
abscheiden lassen, aromatische Sulfonsäuren, die als  
freie Säuren oder auch als Alkalisalze benutzt werden  
können und mit Diazoniumverbindungen echte Salze bilden,  
35 insbesondere Naphthalindisulfonsäuren, Borfluorwasser-  
stoffsäure, die ebenfalls mit Diazoverbindungen

echte Salze bildet, Acylaminoaryl-sulfonsäuren, wie Acetyl-sulfanilsäure. In manchen Fällen lassen sich auch die Diazoniumchloride oder sauren Sulfate selbst abscheiden und verwenden. Die stabilisierten Diazoniumsalze enthalten noch Inertsalze.

Zur Durchführung des Färbeverfahrens werden Grundierkomponente und Diazoniumsalz gemeinsam in einer Lösung, Creme, Emulsion oder einem Gel bei einem pH-Wert um 4,5 auf das zu färbende Haar gebracht. Unter diesen Bedingungen tritt noch keine nennenswerte Reaktion der Komponenten ein. Die Einwirkungszeit zur Durchtränkung des Haares beträgt etwa 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Minuten. Hiernach wird durch Aufbringen eines alkalischen Shampoos vom pH-Wert um 9 die Kupplungsreaktion in Gang gesetzt. Für die Kupplungsreaktion sind etwa 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 - 10 Minuten erforderlich, Im Anschluß daran wird das gefärbte Haar gespült, wobei das mit dem alkalischen Shampoo aufgebrachte Tensid den Reinigungsvorgang erleichtert, und hernach getrocknet.

Zur Herstellung der Färbecreme, -lösung, -emulsion oder des Färbegels werden die Grundierkomponente und das pulverisierte Diazoniumsalz in eine entsprechende Grundlage eingearbeitet. Man kann hierbei vorzugsweise gleiche molare Mengen an Grundierkomponente und Diazokomponente verwenden, jedoch ist ein Überschuß bis zu circa 100 % einer Komponente normalerweise nicht von Nachteil. Diese Grundlagen werden mit üblichen Zusätzen wie Netz- und Emulgiermitteln, vorzugsweise nichtionogenen Tensiden, wie Ethylenoxidanlagerungsprodukten an Fettsäuren, Fettalkohole, Fettamine, Alkylphenole, Verdickungsmitteln wie Fettalkoholen, Stärke oder Methylcellulose, Vaseline, Paraffinölen, Parfüms oder Ausrüstmitteln, wie zum

Beispiel Panthothensäure oder Cholesterin versehen.  
Diese Zusätze werden in den üblichen Mengen eingesetzt.  
Die Konzentration der Färbecremes, -lösungen, -emulsionen  
oder Färbegels an der Kombination von Grundierkomponente  
5 und Diazoniumsalz beträgt zwischen 0,2 bis 10, vorzugs-  
weise 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte  
Produkt.

Als Shampoo zur Erhöhung des pH-Wertes der aufgetragenen  
Farbstoffzubereitung und Inangangsetzung der Azokupplungs-  
10 reaktion kann jede übliche Shampooformulierung auf Basis  
anionischer, vorzugsweise nichtionischer Tenside dienen,  
die durch den Zusatz von Natriumcarbonat auf einen  
pH-Wert um 9 gebracht wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegen-  
15 stand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu be-  
schränken.

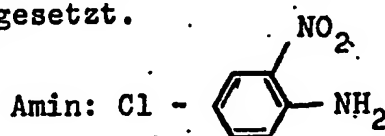
B e i s p i e l e

Als Grundierkomponente dienten folgende Substanzen:

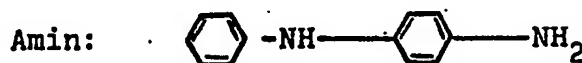
- G 1: 2-Amino-3-hydroxypyridin  
G 2: Imidazol  
5 G 3: 2,4-Dioxychinolin  
G 4: Dimedon  
G 5: 1,2-Pyrido-4,6-dioxypyrimidin  
G 6: 1,3-Indandion  
G 7: Barbitursäure.

- 10 Als Diazokomponente wurden die folgenden Substanzen verwendet. Sie wurden als stabilisierte Diazosalze in handelsüblicher Form eingesetzt.

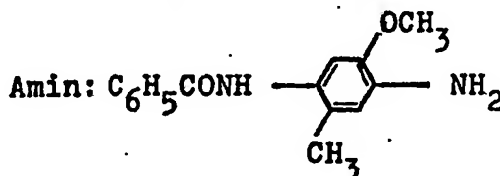
D 1: Echtrot 3 GL<sup>(R)</sup>



D 2: Echtblau VRT<sup>(R)</sup>



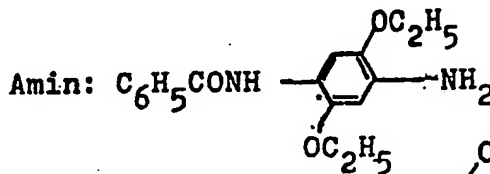
15 D 3: Echtviolett B<sup>(R)</sup>



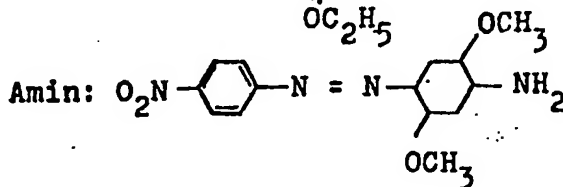
D 4: Echtblau VB<sup>(R)</sup>



D 5: Echtblau BB<sup>(R)</sup>



D 6: Echtschwarz K<sup>(R)</sup>



- 20 Zur Herstellung der Grundier- und Diazokomponente enthaltenden Färbezubereitung diente folgende Cremegrundlage:

20 Gewichtsteile Fettalkohole der Kettenlänge  $C_{12}-C_{18}$   
5 Gewichtsteile Nonylphenol + 9 Ethylenoxid  
75 Gewichtsteile Wasser  
100 Gewichtsteile.

- 5 Bei der Herstellung der Färbezubereitung wurden zunächst Grundierkomponente und Cremegrundlage in folgenden Mengenverhältnissen zusammengegeben:

2 Gewichtsteile Grundierkomponente  
25 " Cremegrundlage  
10 5 " Ammoniumchlorid  
66 " Wasser  
98 Gewichtsteile Grundiercreme.

Die so gewonnene Grundiercreme besaß einen pH-Wert von 4,5.

- 15 In die Grundiercreme wurde das pulverisierte Diazoniumsalz vor der Applikation in nachstehend genanntem Mengenverhältnis eingearbeitet.

98 Gewichtsteile Grundiercreme  
2 Gewichtsteile Diazoniumsalz.  
20 100 Gewichtsteile Färbezubereitung.

- 25 Mit der so gewonnenen Färbezubereitung wurde das zu färbende Haar zur Durchdringung 10 - 20 Minuten behandelt. Anschließend wurde durch Aufbringen eines mittels Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 9 eingestellten alkalischen Shampoos die Azokupplungsreaktion in Gang gesetzt. Nach 5 - 10 Minuten war die Färbung beendet und das gefärbte Haar wurde ausgewaschen und getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Bei- spiel	Grundier- komponente	Diazo- komponente	Erhaltener Farbton
5	1 G 1	D 1	olivgelb
	2 G 1	D 2	violettbraun
	3 G 1	D 3	dunkelmagenta
	4 G 1	D 4	violettbraun
	5 G 1	D 5	blauviolett
10	6 G 2	D 6	braun
	7 G 2	D 1	braun
	8 G 2	D 5	braun
	9 G 3	D 6	rotbraun
	10 G 3	D 1	senfbraun
15	11 G 3	D 5	rotbraun
	12 G 4	D 6	graubraun
	13 G 4	D 1	dunkelbraun
	14 G 4	D 5	hellbraun
	15 G 5	D 6	violettbraun
20	16 G 5	D 1	braun
	17 G 5	D 5	braun
	18 G 6	D 6	graubraun
	19 G 6	D 1	nougatfarbig
	20 G 6	D 5	rotbraun
25	21 G 7	D 6	graubraun
	22 G 7	D 1	oliv
	23 G 7	D 5	achatbraun